



(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 0 791 647 A2**

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:  
27.08.1997 Patentblatt 1997/35

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: **C11D 3/39**, **C11D 3/37**,  
**C11D 17/00**

(21) Anmeldenummer: **97102139.9**

(22) Anmeldetag: **11.02.1997**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI NL PT SE**

(30) Priorität: **21.02.1996 DE 19606343**

(71) Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT**  
**65929 Frankfurt am Main (DE)**

(72) Erfinder:  
• **Reinhardt, Gerd, Dr.**  
**65779 Kelkheim (DE)**  
• **Friderichs, Vera**  
**54518 Kesten/Mosel (DE)**  
• **Borchers, Georg, DI.**  
**61231 Bad Nauheim (DE)**

(54) **Bleichmittel**

(57) Bleichmittel enthaltend ein gecoatetes Persalz und ein Enzym. Das Persalz ist mit einer C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Fettsäure, einem Wachs oder einem Silikonöl gecoatet. Gegebenenfalls enthält das Bleichmittel auch noch einen Bleichaktivator oder Bleichkatalysator.

**EP 0 791 647 A2**

**DERWENT-ACC-** 1997-418040

**NO:**

**DERWENT-** 199808

**WEEK:**

*COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD*

**TITLE:** Bleach-enzyme system with delayed release of hydrogen peroxide - contains per-salt coated with fatty acid, wax or a silicone oil

**INVENTOR:** BORCHERS, G; FRIDERICH, V ; REINHARDT, G

**PATENT-ASSIGNEE:** HOECHST AG[FARH]

**PRIORITY-DATA:** 1996DE-1006343 (February 21, 1996)

**PATENT-FAMILY:**

<b>PUB-NO</b>	<b>PUB-DATE</b>	<b>LANGUAGE</b>	<b>PAGES</b>	<b>MAIN-IPC</b>
EP 791647 A2	August 27, 1997	G	006	C11D 003/39
JP 09316496 A	December 9, 1997	N/A	006	C11D 007/54
DE 19606343 A1	August 28, 1997	N/A	006	C11D 003/395

**DESIGNATED-STATES:** AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI NL PT SE

**CITED-DOCUMENTS:** No-SR.Pub

**APPLICATION-DATA:**

<b>PUB-NO</b>	<b>APPL-DESCRIPTOR</b>	<b>APPL-NO</b>	<b>APPL-DATE</b>
EP 791647A2	N/A	1997EP-0102139	February 11, 1997
JP 09316496A	N/A	1997JP-0036409	February 20, 1997
DE 19606343A1	N/A	1996DE-1006343	February 21, 1996

**INT-CL** C11D003/37, C11D003/386 , C11D003/39 , C11D003/395 , C11D007/38 , C11D007/42 ,  
**(IPC):** C11D007/54 , C11D017/00 , D06L003/02

**ABSTRACTED-PUB-NO:** EP 791647A

**BASIC-ABSTRACT:**

A bleaching system containing (A) a persalt coated with a 3-18C fatty acid, a wax or a silicone oil, and an enzyme and optionally (B) a bleach activator or a bleach catalyst is new.

The preferred amount of coated persalt is 1-99 weight %. The amount of coating is 5-30 weight %. The amount of enzyme is 0.05-10 weight %. The amount of activator is 0.1-40 weight %. The amount of catalyst is 0.001-10 weight %. The coating consists of a montan wax, a paraffin wax, an ester wax or a polyolefin wax.

USE - In cleaning compositions e.g. laundry detergents, stain remover, cleaners for hard surfaces.

ADVANTAGE - Release of hydrogen peroxide is delayed allowing full utilisation of the enzyme system and of the bleach resulting in effective removal of even difficult soils from fibres.

**CHOSEN-** Dwg.0/0  
**DRAWING:**

**TITLE-TERMS:** BLEACH ENZYME SYSTEM DELAY RELEASE HYDROGEN PEROXIDE  
CONTAIN PER SALT COATING FATTY ACID WAX SILICONE OIL

**DERWENT-CLASS:** A97 D16 D25

**CPI-CODES:** A06-A00E2; A12-W12A; A12-W12B; D05-C03; D11-B01B; D11-B02;

**UNLINKED-DERWENT-** ; 1698U  
**REGISTRY-NUMBERS:**

**ENHANCED-POLYMER-** Polymer Index [1.1] 018 ; P1445\*R F81 Si 4A ; S9999 S1376  
**INDEXING:** Polymer Index [1.2] 018 ; G0033\*R G0022 D01 D02 D51 D53 ;  
H0000 ; H0011\*R ; S9999 S1376 ; P1150  
Polymer Index [1.3] 018 ; ND01 ; Q9999 Q7114\*R ; Q9999  
Q7034\*R ; Q9999 Q7250 ; Q9999 Q7045 Q7034 ; Q9999 Q9132

**SECONDARY-ACC-NO:**

**CPI Secondary Accession Numbers:** C1997-134061

## Beschreibung

Bleichmittel, die Aktivsauerstoff freisetzen, sind wichtige Bestandteile von Wasch- und Reinigungsmitteln. Bevorzugte Einsatzgebiete sind Vollwaschmittel, Fleckensalze, Maschinengeschirrspülmittel, Reinigungsmittel für harte Oberflächen und Gebißreiniger. Ihre Hauptaufgabe ist die oxidative Zerstörung von Tee-, Kaffee- oder Obstflecken. Daneben verhindern sie die Übertragung abgelöster Farbstoffpartikel, töten Bakterien und Keime ab und sorgen für einen verbesserten Geruch der Wäsche, indem anhaftende Geruchsstoffe zersetzt werden.

In den meisten Fällen besteht das eingesetzte Bleichsystem aus einer Mischung eines anorganischen Persalzes mit einem Bleichaktivator, der meist in Form eines reaktiven Esters oder einer amidhaltigen Verbindung vorliegt. Wird dieses Gemisch in Wasser mit pH 7 - 12 eingetragen, so reagiert das aus dem Persalz freigesetzte Wasserstoffperoxid mit dem gelösten Aktivator unter Freisetzung einer anorganischen Peroxycarbonsäure, die ein höheres Oxidationspotential aufweist als Wasserstoffperoxid selbst und infolgedessen reaktiver ist. Üblicherweise werden aktivierte Systeme für Waschttemperaturen von 20 - 60°C verwendet, da in diesem Bereich Wasserstoffperoxid allein nur wenig wirksam ist.

Weitere wichtige Bestandteile moderner Wasch- und Reinigungsmittel sind Enzyme, z.B. Proteasen, die insbesondere eiweißhaltige Verunreinigungen von Fasern oder Oberflächen entfernen. Daneben werden in neuerer Zeit verstärkt Lipasen, Amylasen und Cellulasen eingesetzt. Ihre chemische Struktur macht Enzyme anfällig gegenüber Oxidationsmitteln. Reagieren Bleichmittel und Enzyme miteinander, so führt dies sowohl zu einer Zerstörung der enzymatischen Wirksamkeit, als auch zu einem Verlust an bleichaktiven Sauerstoff.

Zur Unterbindung dieser Wechselwirkung während der Lagerung werden in Waschpulvern normalerweise Enzyme und Bleichmittel in gecoateter Form eingesetzt. Zur Verbesserung der Lagerstabilität von Bleichsystemen und Enzymen sind eine Reihe von Coatingmitteln und Verfahren beschrieben worden. Ein gebräuchliches Coatingmaterial für Enzyme sind z.B. Silikone. Für Bleichaktivatoren hingegen werden nichtionischen Tenside, Carboxymethylcellulose, Bentonit oder Polyacrylate als Granulierhilfsmittel verwendet.

Zahlreiche Patentanmeldungen befassen sich auch mit der Erhöhung der Lagerstabilität anorganischer Persalze, insbesondere des Natriumpercarbonats. So werden in DE-A-2417572 bzw. DE-A-2622610 als Hüllkomponenten Natriumsulfat und Natriumcarbonat bzw. Natriumsulfat, Natriumcarbonat und Natriumsilikat genannt. Aus DE-B-2800916 ist bekannt, daß Percarbonate durch Metaborsäure und Tetraborsäure stabilisiert werden können. DE-A-3321082 lehrt die Umhüllung mit Natriumborat zur Verbesserung der Lagerstabilität. EP-A-0487256 beschreibt ein zweistufiges Coatingverfahren unter Verwendung von Boraten, ein mehrstufiges Umhüllverfahren unter Verwendung von Polyacrylaten ist in DE-A-4109953 beansprucht.

Ziel aller bisher beschriebenen Granulier- und Coatingprozeße ist die Stabilisierung des Persalzes während der Lagerung. Eine Forderung des bisherigen Standes der Technik ist jedoch, daß sich die Produkte während der Anwendung, d.h. in der Waschlauge möglichst schnell auflösen, um frühzeitig Wasserstoffperoxid freizusetzen. Dies hat jedoch zur Folge, daß die Peroxycarbonsäure gebildet wird, obwohl die Enzyme ihre volle Wirksamkeit noch nicht entfalten konnten. Infolgedessen wird zu Beginn des Waschprozesses ein großer Teil der Enzyme durch Wechselwirkung mit dem Bleichsystem zerstört.

Es besteht daher der Wunsch, die Wechselwirkung von Bleichsystemen und Enzymen zu Beginn des Wasch- oder Reinigungsprozesses weitgehend zu unterbinden. Dies ist zum Beispiel möglich durch zeitversetzte Zugabe des Bleichsystems zur Waschlauge. Eine industrielle Lösung bieten z.B. Mehrkomponentenwaschmaschinen, die Tensid- und Enzymsystem getrennt vom Bleichsystem zu Beginn des Waschprozesses einspülen. Erst nach ca. 15-20 min, wenn die Enzyme weitgehend abreagiert sind, wird dann das Bleichmittel zur Waschlauge zudosiert.

Weiterhin wurde vorgeschlagen, die Auflösgeschwindigkeit des Bleichaktivators durch ein entsprechendes Coating zu verzögern, um so die frühzeitige Bildung der Persäure zu unterbinden. Hierdurch kann jedoch nicht verhindert werden, daß ein Teil der Enzyme durch Wasserstoffperoxid zerstört wird. Weiterhin erweist es sich als Nachteil, daß in diesen Fällen insbesondere bluthaltige Anschmutzungen so auf der Faser fixiert werden, daß sie anschließend nur schwer zu entfernen sind. Es besteht daher auch weiterhin der Wunsch nach Wasch- und Reinigungsmitteln, die Enzym- und Bleichsysteme enthalten, die so aufgebaut sind, daß Wechselwirkungen zu Beginn des Waschprozesses weitgehend minimiert sind und beide Systeme effektiv und effizient genutzt werden können.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß obige Nachteile überwunden werden können, wenn das Persalz mit den im folgenden genannten Hüllsubstanzen gecoatet ist.

Gegenstand der Erfindung sind Bleichmittel, enthaltend ein gecoatetes Persalz und ein Enzym, wobei das Persalz mit einer C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Fettsäure, einem Wachs oder einem Silikonöl gecoatet ist, sowie gegebenenfalls einen Bleichaktivator oder einen Bleichkatalysator.

Die mit diesen Substanzen gecoateten Persalze haben die Eigenschaft, daß sich bei 20°C innerhalb von 3 Minuten weniger als 25 % der vorhandenen Menge an Persalz in Wasser auflösen bzw. der theoretisch vorhandenen Menge an Wasserstoffperoxid freisetzen. Hierdurch wird eine frühzeitige Wechselwirkung des Persalzes bzw. Wasserstoffperoxids mit dem Enzym wirkungsvoll unterbunden.

In den erfindungsgemäßen Bleichmitteln ist das Persalz in seiner gecoateten Form vorzugsweise zu 1- 99 Gew.-

%, insbesondere 70-90 Gew.-%, das Enzym zu vorzugsweise 0,05 - 10 Gew.-%, insbesondere 0,2-5 Gew.-%, enthalten. Wird ein Bleichaktivator verwendet, so wird er in Konzentrationen von vorzugsweise 0,1 - 40 Gew.-%, insbesondere 1-25 Gew.-% eingesetzt. Wird anstelle eines Aktivators ein Katalysator verwendet, so sind Konzentrationen von vorzugsweise 0,001-10 Gew.-%, insbesondere 0,005 - 5 Gew.-% üblich.

Beispiele für Persalze sind anorganische Persalze wie Alkalimetallperborate, -percarbonate, -perphosphate oder -persulfate oder Wasserstoffperoxidaddukte an anorganische Salze oder organische Moleküle (z.B. Harnstoffaddukte). Besonders bevorzugt sind Natriumperborat, Mono- oder Tetrahydrat, Natriumpercarbonat oder Caroat.

Die Persalze kommen in den erfindungsgemäßen Bleichmitteln in umhüllter Form zum Einsatz. Hierbei kommt es vor allen Dingen darauf an, daß die Umhüllung gleichmäßig und vollständig ist, sodaß die Auflösung der Produkte in Wasser erheblich verzögert ist.

Als Hüllsubstanzen für die Persalze werden Fettsäuren, Wachse oder Silikonöle genommen. Die Fettsäuren können gesättigt oder ungesättigt sein; Beispiele hierfür sind Laurinsäure, Stearinsäure, Myristinsäure. Als Wachse kommen beispielsweise in Frage Montanwachse, Paraffinwachse, Esterwachse oder Polyolefinwachse.

Dabei kann das Persalz in Pulverform oder bereits dem Stand der Technik entsprechend in granulierter Form eingesetzt werden. Menge und Verteilungsgrad der Hüllsubstanz haben entscheidenden Einfluß auf das Löseverhalten. Als optimal hat sich ein Gehalt an Hüllsubstanz von 5-30 Gew.-% im gecoateten Persalz erwiesen. Das Aufbringen der Hüllsubstanz kann gemäß dem Stand der Technik durch eine Vielzahl von in der Literatur beschriebenen Techniken erfolgen. So ist es möglich, die Umhüllung in einem Mischaggregat durch Aufsprühen der Hüllsubstanz vorzunehmen.

Zum Aufbringen der Coating-Substanzen können Mischer mit AufdüsVorrichtung und Wirbelschichtapparate zum Einsatz kommen. Im Falle eines Mixers sind z.B. Pflugschärmmischer (kontinuierlich und chargenweise), Ringschichtmischer oder auch Schugi-Mischer denkbar. Je nach eingesetztem Coating-Mittel und Coating-Anforderungen kann eine Nachtrocknung oder Temperung notwendig sein, wobei z.B. Fließbett-Trockner und Wirbelschicht-Apparate eingesetzt werden können.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Coatingstufe in einem Wirbelschichtsprühgranulator mit Hilfe einer Zweistoffdüse durchgeführt.

Obwohl das Hüllmaterial auch in gelöster Form (z.B. in Wasser oder einem organischen Lösemittel) aufgebracht werden kann, hat es sich als sinnvoll erwiesen, das Hüllmaterial in Form einer Schmelze aufzudüsen. Während dieses Prozesses wird das Persalz vorzugsweise auf erhöhter Temperatur (30-80°C) gehalten. Weiterhin hat sich zur vollständigen Umhüllung ein Tempersschritt bewährt, bei dem das Persalz mit aufgesprühtem Hüllmaterial eine gewisse Zeit bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunkts des Hüllmaterials gehalten wird.

Als Enzyme können Proteasen, Lipasen, Amylasen, Cellulasen oder Peroxidasen Verwendung finden. Die in den erfindungsgemäßen Bleichmitteln verwendeten Bleichaktivatoren sind aus zahlreichen Patentanmeldungen bekannt. Beispiele hierfür sind reaktive Ester und Amide wie in GB 836,988, 864,798, 907,356, 1,003,310 und 1,519,351; EP 284,292, 331,229, 303520, 185 522, 174,132, 120,591 und US 1,246,339, 3,332,882, 4,128,494, 4,412,934, 4,675,393, 4,751,015 und 4,397,757 beschrieben. Besonders bevorzugt sind Tetraacetylenethyldiamin, Nonanoyloxibenzolsulfonat, Benzoyloxibenzolsulfonat, Nonanoyl- und Benzoylcaprolactam, Isatosäure-, Malein-, Bernstein- und Zitronensäureanhydride sowie acylierte Zucker oder Zuckerderivate, daneben Alkyl-, Aryl- oder Aminonitrile.

Als Bleichkatalysatoren können in den erfindungsgemäßen Formulierungen u.a. folgende Verbindungen Verwendung finden. Komplexe des Kupfers oder Cobalts mit Pyridincarbonsäure oder -dicarbonsäure wie in US 3,156,654 beschrieben. US 3,532,634 lehrt die Verwendung von Picolinsäuren, Pyrrolidoncarbonsäuren oder Phenanthrolin. In US 4,430,243 werden EDTA und EDTMP-Komplexe von Kupfer, Eisen und Mangan als Bleichkatalysatoren beansprucht, nach US 4,478,733 können Mangansalze in Waschmittelformulierungen auf Basis Zeolith/Orthophosphat erfolgreich verwendet werden. Als effektive Komplexbildungsmittel für Übergangsmetalle wurden zudem Hydroxycarbonsäure (EP-A 237 111), Phosphorinsysteme (EP-A-306 089), 2,2'-Bispyridylamine (EP-A-392 592), Salen-Derivate (EP-A-408 131), makrocyclische Polyamine (EP-A-439 387) oder Polyole wie Sorbitol (EP-A-443 651) beschrieben. Aus ökologischen Gründen wird meist Mangan als Zentralatom gewählt, daneben sind aber auch Komplexe von Eisen, Kupfer und Cobalt bekannt. Besonders bevorzugt sind die in EP-A-458 397, EP-A-458 398 und EP-A-544 519 beschriebenen Mangan-Verbindungen und ähnliche Komplexe, daneben Peroxometallate.

Als weitere mögliche Gruppe von Katalysatoren kommen metallfreie organische Moleküle in Frage, die mit organischen oder anorganischen Persäuren reaktive Intermediate bilden, wie z.B. Oxaziridine oder Dioxirane, die bleichend wirken. Beispiele dieser Art von Katalysatoren sind Imine oder Ketone wie in US 5437686 beschrieben.

Die erfindungsgemäß gecoateten Persalze können entweder mit den Aktivatoren oder Katalysatoren allein oder, in einer bevorzugten Ausführungsform, in Kombination mit beiden verwendet werden. Hierdurch werden das Anwendungsspektrum erweitert und die keimabtötenden Eigenschaften der Formulierung verstärkt. Aber auch ohne Zusatz eines Aktivators und/oder Katalysators lassen sich bei Verwendung des erfindungsgemäß umhüllten Persalzes bessere Bleich- und Enzymergebnisse erhalten als mit Persalzen, die nicht umhüllt sind und sich daher schnell auflösen.

Die erfindungsgemäßen Bleichmittel finden Verwendung in Wasch- und Reinigungsmitteln aller Art wie zum Beispiel Vollwaschmittel, Mehrkomponentenwaschmittel (Baukastensysteme), Fleckensalze, Fleckenvorbehandlungsmittel, Maschinengeschirrspülmittel, Reinigungsmittel für harte Oberflächen, Desinfektionsmittel, und Gebißeiniger.

Neben der Bleiche übernehmen sie auch die Funktion von Dye transfer inhibitoren.

Üblicherweise werden die erfindungsgemäßen Bleichmittel in Wasch- und Reinigungsmitteln in folgenden Konzentrationen eingesetzt:

- Vollwaschmittel: 2 bis 40 %
- Fleckensalze und Wäschevorbehandlungsmittel: 20 bis 100 %
- Maschinengeschirrspülmittel: 1 bis 30 %
- Reinigungsmittel für harte Oberflächen und Desinfektionsreiniger: 2 bis 50 %
- Gebißreiniger: 2 bis 20 %.

Neben dem Bleichmittel enthalten die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel normalerweise noch weitere oberflächenaktive Verbindungen wie anionische, nichtionische, zwitterionische, amphoterische oder kationische Tenside, Builder, Enzyme und Additive.

Tenside können natürlichen oder synthetischen Ursprungs sein und sind z.B. in "Surface Active Agents and Detergents" Band I und II von Schwartz, Perry und Berch beschrieben. Beispiele sind Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Alkylarylsulfonate, alpha-Sulfotetrasäuremethylester, Seifen und Alkylethersulfonate. Nichtionische Tenside wie Alkylpolyglykolether, Alkylpolyglucoside, Glucamide, Zuckerester und Aminoxide können ebenfalls verwendet werden.

Wichtige Builder- und Cobuildersubstanzen, die in Kombination mit den erfindungsgemäßen Bleichsystemen verwendet werden können, sind Phosphate wie Natriumtripolyphosphat, Zeolithe vom Typ A, X und P, Alkalimetallcarbonate und -hydrogencarbonate, amorphe und kristalline Silikate, insbesondere Schichtsilikate wie SKS-6, 7, 9 oder 10 der Hoechst AG oder Silikate wie sie von Akzo unter dem Handelsnamen Britesil<sup>®</sup> vertrieben werden. Als Co-Builder können u.a. organische Carbonsäuren wie Zitronensäure oder Aminosäuren verwendet werden, daneben aber auch Polymere vom Typ der Polyacrylsäuren oder Mischpolymerisate aus Acrylsäure und Maleinsäure oder deren Derivate. Weiterhin können Phosphonate oder andere Komplexbildner zugesetzt werden. Als weitere Additive können Celluloseether, Silikone, Bentonite, optische Aufheller und Parfüm verwendet werden.

#### Beispiele

##### Beispiel 1: Herstellung von gecoatetem Perborat

In einem Wirbelschichtsprühgranulator wurden 300 g Natriumperborat Monohydrat (Fa. Interlox, GB) vorgelegt. Durch von unten einströmenden Stickstoff (30-50 m<sup>3</sup>/h) wurde das Material verwirbelt und auf eine Temperatur von 40-60°C erwärmt. Oberhalb des Wirbelbettes befindet sich eine Zweistoffdüse, mit der das Coatingmaterial Wachs KST (Hoechst AG) mit einer Temperatur von 70°C im Stickstoffstrom zerstäubt und gleichmäßig mit 5 g/min auf das Perborat aufgetragen wurde. Anschließend wurde im Wirbelbett 5 min nachgekühlt. Das Zielgranulat im Bereich von 300-1500 µm wurde ausgesiebt. Der Anteil des Coatingmaterials im Granulat betrug 20 Gew.-%.

##### Beispiel 2: Herstellung von gecoatetem Perborat

Gemäß Beispiel 1 wurden auf 500 g Natriumperborat-Monohydrat (Fa. Degussa, DE) bei 48°C 110 g Myristinsäure (Edenor C14, 98-100 %, Fa. Henkel, DE) mit 14 g/min aufgesprüht. Nach einer Nachkühlzeit von 2 min wurde das Produkt isoliert.

##### Beispiel 3: Herstellung von gecoatetem Percarbonat

720 g Natriumperborat (Fa. Interlox, GB) wurden bei 58°C gemäß Beispiel 1 mit 150 g Myristinsäure (9 g/min) im Stickstoffstrom bedüst. Anschließend wurde das Produkt in der Wirbelschicht für 5 min bei 60°C getempert, um ein gleichmäßiges Coating zu erzielen. Nach einer Nachkühlzeit von 10 min wurde das Produkt ausgesiebt. Granulat-Ausbeute (300-1500 µm): 92,2 %.

##### Beispiel 4: Herstellung von gecoatetem Percarbonat

Im einem 250 ml Becherglas wurden 100 g Natriumperborat mit 100 g Silikonöl innig vermischt und 30 min gerührt. Anschließend wurde das Produkt durch Filtration von überschüssigem Silikonöl abgetrennt und im Trockenschrank bei 40°C während 12 h nachbehandelt. Das gebildete Granulat besteht aus 75 % Natriumperborat und ca. 25 % Coatingmittel.

## Beispiel 5: Auflösversuche

In einem 2 L Becherglas wurden 1 L destilliertes Wasser bei 25°C mit einem Magnetrührer mit 250-280 U/min gerührt und es wurden 1,0 g des gecoateten Persalzes hinzugegeben. In Abständen von 1 min werden Proben entnommen und der Gehalt an freigesetztem Wasserstoffperoxid durch jodometrische Titration bestimmt (Titroprozessor 716 DMS von Firma Metrohm).

% freigesetztes Wasserstoffperoxid nach							
Probe	1 min	2 min	3 min	8 min	10 min	20 min	30 min
1. SPC ungecoatet	98	99	99	100	100	100	100
2. SPC + 20 % Myristinsäure	3,1	13,1	20,5	67	74,9	99,9	100
3. SPC + Silikonöl	2,5	10,1	23,6	70,2	81	99,4	100
4. SPC + 20 % Stearinsäure	4,1	11,4	22,5	65,3	100	100	100
(SPC = Natriumpercarbonat)							

Die Beispiele zeigen deutlich die Verzögerung der Freisetzung von Wasserstoffperoxid aus dem erfindungsgemäß gecoateten Persalzgranulat.

## Beispiel 6: Bleichversuche

Die Versuche wurden in einem Linitest-Gerät der Fa. Heraeus, Hanau, DE durchgeführt. In einem Becher mit 200 ml Wasser (15°dH) wurden 1 g phosphatfreies WMP-Waschmittel (inkl. 0,5 % Protease) gelöst. Nach Zugabe von 50 mg TAED-Pulver (Tetraacetyl-ethylendiamin) kommen 150 mg Percarbonat bzw. Granulat gemäß Beispiel 3 (berechnet als 100 %ige Ware) sowie die Testanschmutzung hinzu. Hierfür wurden Tee auf Baumwolle (WFK Krefeld, DE) und Blut-Milch-Tusche (BMT) auf Baumwolle (Empa 116, EMPA, CH) verwendet. Zur Simulation der Aufheizrate wurden die Becher zunächst 10 min bei 20°C gehalten, anschließend 20 min bei 40°C gewaschen, sodann gespült und gebügelt. Der Weißgrad der Gewebe wird mittels eines Elrepho-Farbmeßgeräts 2000 (Firma Datacolor, DE) bestimmt.

% Remission nach der Wäsche			
Persalz	Tee	BMT	Summe
ohne Percarbonat	46,6	38,8	85,4
Percarbonat unbehandelt	56,8	24,7	81,5
Percarbonat gemäß Bsp. 3	55,7	34,9	90,6

Die Ergebnisse zeigen, daß die erfindungsgemäße Formulierung mit dem nach Bsp. 3 gecoateten Percarbonat in Summe ein deutlich besseres Bleichresultat liefert als die Vergleichsformulierungen ohne Percarbonat oder mit Percarbonat gemäß dem Stand der Technik. Es zeigt sich weiterhin, daß der Bleicheffekt durch das Coating nicht beeinflusst wird, während jedoch deutlich bessere Resultate an BMT erhalten werden, als bei Verwendung von herkömmlichen Percarbonat.

## Beispiel 7: Bleichversuche

Die Waschversuche wurden gemäß Beispiel 6 durchgeführt. Zusätzlich wurden zur Waschlauge 2 Gew.-% Dura-zym (Fa. Novo Nordisk) bezogen auf WMP zugesetzt. Als erfindungsgemäßes Persalz kam gecoatetes Natriumperborat Monohydrat, hergestellt gemäß Beispiel 2 zum Einsatz. Als Testgewebe wurde EMPA Rotwein und Blut (EMPA, CH), Gras (WFK-Krefeld, DE) verwendet.

% Remission nach der Wäsche				
Persalz	Rotwein	Gras	Blut	Summe
Perborat, unbehandelt	80,4	61,3	35,5	177,2
Perborat, gemäß Bsp. 2	80,4	66,8	40,5	187,7

Mit der erfindungsgemäßen Formulierung werden wiederum deutlich bessere Waschergebnisse erzielt als mit der Formulierung gemäß dem Stand der Technik.

#### Patentansprüche

1. Bleichmittel, enthaltend ein gecoatetes Persalz und ein Enzym, wobei das Persalz mit einer C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Fettsäure, einem Wachs oder einem Silikonöl gecoatet ist, sowie gegebenenfalls einen Bleichaktivator oder einen Bleichkatalysator.
2. Bleichmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an gecoatetem Persalz 1-99 Gew.-% beträgt.
3. Bleichmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Hüllsubstanz in dem gecoatetem Persalz 5-30 Gew.-% beträgt.
4. Bleichmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Enzym 0,05-10 Gew.-% beträgt.
5. Bleichmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,1 -40 Gew.-% eines Bleichaktivators enthält.
6. Bleichmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,001 -10 Gew.-% Bleichkatalysator enthält.
7. Bleichmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es ein gecoatetes anorganisches Persalz enthält.
8. Bleichmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Persalz mit einem Montanwachs, Paraffinwachs, Esterwachs oder Polyolefinwachs gecoatet ist.
9. Verwendung der Bleichmittel nach Anspruch 1 in Wasch- und Reinigungsmitteln.